

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①① N° de publication : **2 633 940**
à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction

②① N° d'enregistrement national : **88 09100**

⑤① Int Cl^a : C 12 P 19/04.

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 5 juillet 1988.

③③ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPi « Brevets » n° 2 du 12 janvier 1990.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : *SANOFI, Société anonyme.* — FR.

⑦② Inventeur(s) : Yves Huet.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

⑤④ Scléroglycane traité au glyoxal et son procédé d'obtention.

⑤⑦ La présente invention a pour objet le scléroglycane, ob-
tenu par traitement du polysaccharide naturel par 0,5 à 10 %
en poids de glyoxal.

Elle a également pour objet trois variantes dudit procédé de
traitement.

FR 2 633 940 - A1

D

Scléroglycane traité au glyoxal et son procédé d'obtention.

La présente invention concerne le produit résultant du traitement du scléroglycane par le glyoxal et le procédé de traitement.

05 Le scléroglycane est un polysaccharide, constitué de chaînes ramifiées d'unités D-Glucose, secrété notamment par des champignons du type Sclérotium, qui a été décrit pour la première fois dans le brevet US 3,301,848.

10 Ce composé peut être utilisé, pour ses propriétés gélifiantes et épaississantes en milieu aqueux, dans les industries cosmétique, alimentaire, pharmaceutique ou pétrolière. Dans toutes ces applications, il est très souhaitable que la poudre de polymère se mouille et se disperse facilement dans l'eau, sans qu'une agitation violente soit nécessaire et sans la formation de grumeaux, ce qui n'est pas le cas du polymère naturel isolé de
15 façon classique par précipitation alcoolique du milieu de fermentation, et cela quelle que soit la granulométrie de la poudre.

20 Il est connu que le traitement par le glyoxal d'une macromolécule hydroxylée et notamment du xanthane, donne des produits à dispersibilité aqueuse améliorée, mais ceci n'avait jamais été décrit pour le scléroglycane. On a constaté que dans ce cas, la dispersibilité était suffisamment améliorée dans une large gamme de pH, de force ionique et de température pour qu'une
25 agitation manuelle ou mécanique simple soit suffisante pour assurer la dissolution de la poudre sans formation de grumeaux. En outre, la solubilisation du polymère traité, et donc l'épaississement des solutions, s'effectue plus lentement, ce qui peut être avantageux dans la préparation de compositions nécessitant le mélange de
30 plusieurs produits insolubles, ou dans les applications pétrolières lors du colmatage des voies d'eau ; enfin, si la viscosité des solutions de scléroglycane traité est plus faible au moment de la solubilisation, elle atteint en quelques minutes la valeur des solutions du polysaccharide naturel.

On peut traiter le scléroglycane par une solution aqueuse de glyoxal soit lorsqu'il est encore en solution dans le milieu de fermentation avant sa précipitation par addition d'alcool, soit après mise en suspension dans un alcool ou même en humectant simplement la poudre de scléroglycane par une solution hydroalcoolique de glyoxal ; ainsi, selon l'invention, le scléroglycane est traité en solution, en suspension ou sensiblement à sec par 0,5 à 10 % en poids de glyoxal par rapport au poids du polysaccharide.

Selon la première variante, on ajoute dans le moût en fin d'une fermentation classique, de 0,5 à 10 % en poids de glyoxal par rapport au poids du polysaccharide présent, et on le maintient à une température comprise entre 10°C et 80°C pendant 1 à 16 heures avant de traiter le milieu de façon classique, c'est-à-dire avant thermisation, précipitation par addition d'un alcool, comme l'éthanol ou l'isopropanol, isolement du précipité contenant le polysaccharide, séchage et broyage. On ajoute de préférence le glyoxal sous forme de solution aqueuse à 30 %.

La durée du traitement est fonction de la concentration du milieu en glyoxal et de la température ; le pH peut être compris entre 2 et 7.

Dans la seconde variante, le scléroglycane, juste précipité du milieu de fermentation ou la poudre de scléroglycane obtenue dans une fabrication antérieure est mis en suspension dans un alcool, qui peut être un alcool jamais utilisé ou celui ayant servi à laver un précipité de scléroglycane précédemment isolé, en présence de 0,5 à 10 % en poids de glyoxal par rapport au poids de scléroglycane et le milieu est agité de 30 minutes à 8 heures avant filtration pour isoler le scléroglycane traité qui sera séché de façon classique vers 60°C. Le glyoxal est de préférence introduit dans l'alcool, en solution aqueuse concentrée à 30 % environ.

Dans la dernière variante, préférée, la poudre de scléroglycane est imprégnée avec une solution hydroalcoolique de glyoxal, le volume de la solution représentant avantageusement 5 % à 15 % en poids du poids du polysaccharide à traiter, à raison de

0,5 à 10 % en poids de glyoxal par rapport au poids du polysaccharide et les solvants sont éliminés après 10 minutes à une heure de contact, par chauffage en milieu ventilé, à une température comprise entre 50°C et 70°C.

05 Ce traitement peut être effectué en milieu neutre ou de préférence en milieu légèrement acide jusque vers pH 4, le glyoxal n'étant pas stable en milieu basique.

On peut aussi traiter par le glyoxal, les mélanges de scléroglycane et d'au moins une autre gomme, tel que guar, caroube, 10 alginate ou pectine ; les compositions alors obtenues, en appliquant les deux dernières variantes du procédé sont aussi un objet de l'invention.

Dans ce qui suit, on décrit des exemples de mise en oeuvre de l'invention et on compare les vitesses de mise en 15 solution de différents échantillons ; celles-ci ont été estimées par la méthode dite du vortex.

Pour cela, on introduit dans un bécher de 250 ml, de diamètre 70 mm équipé d'un agitateur magnétique avec un barreau de 40 mm, tournant à 600 tours par minute, 100 g d'eau à une 20 température donnée.

L'agitateur ne tournant pas, on disperse 1 g de la poudre à étudier sur la surface de l'eau et on déclenche l'agitation ; on mesure alors le temps mis jusqu'à disparition complète du vortex. Pour tous les essais réalisés avec les produits de l'invention, la 25 dispersibilité était excellente, aucune formation de grumeaux n'a été constatée au cours de la dissolution.

Les viscosités des solutions ont été mesurées avec un viscosimètre Brookfield LVT équipé d'aiguilles n° 2 ou 3 tournant à 30 tours/minute.

30 Dans ce qui suit, on décrit des exemples de l'invention.

EXEMPLE 1

On met en suspension 50 g du précipité, lavé à l'alcool, défibré et essoré à 45 % d'extrait sec résultant de l'introduction d'éthanol dans le milieu en fin de fermentation, dans 200 ml 35 d'éthanol issus du lavage d'un lot de polysaccharide précédemment

précipité et dont le pH est 7. On introduit ensuite et sous légère agitation 0,15 à 0,3 ml d'une solution aqueuse de glyoxal à 30 g/100 ml et maintient le mélange à température ambiante pendant deux heures.

05 . On isole alors le solide par filtration. Après lavage à l'isopropanol et séchage à 60°C pendant 6 heures, on obtient 22 g de scléroglycane traité selon l'invention.

10 On a mesuré à différents instants après l'addition du scléroglycane les viscosités des solutions aqueuses obtenues ; les grains de poudre faisaient 100 um environ ; le scléroglycane a été introduit à raison de 5 g/l d'eau, à 20°C, sous bonne agitation. Les résultats figurent dans le tableau I.

TABLEAU I

Concentration en glyoxal (g/100 ml)	1 min	2 min	3 min	5 min	10 min	15 min	20 min	Remarques
0,6	0	10	30	60	240	460	680	dispersion excellente
0,5	0	20	60	80	300	520	700	dispersion excellente
0,4	5	30	80	120	320	580	710	dispersion excellente
0,3	10	40	100	140	360	600	700	
0	5	20	80	100	250	480	600	nombreux grumeaux

EXEMPLE 2

On introduit 5 kg de poudre d'un scléroglycane commercial, par exemple celui commercialisé par MERO ROUSSELOT SATIA (France) sous la référence Actigum CS 6, dans un mélangeur à palettes, type Lodique et on verse rapidement sur la poudre agitée une solution de glyoxal préparée avec 16 ml de solution aqueuse de glyoxal à 30 g/100 ml, 8 g de citrate de monosodique pour obtenir un pH proche de la neutralité, 100 ml d'eau et 300 ml d'alcool isopropylique. Après 20 minutes de brassage, les solvants sont éliminés, par exemple, en maintenant le mélange en étuve ventilée à 60°C, pendant 2 heures.

On obtient ainsi 5 kg de scléroglycane dont les vitesses de dissolution, à différentes températures, dans l'eau distillée, à pH 6,8 et dans l'eau de ville, à pH 8 ont été mesurées et comparées à celle du produit de départ, pour lequel on a relevé la formation de nombreux grumeaux pendant la dissolution.

Dans le tableau II, figurent les temps au bout desquels le vortex a disparu dans les essais de dissolution.

20

TABLEAU II

TEMPERATURE	Eau distillée		Eau ville	
	Départ	Traité	Départ	Traité
20°C	15 min 20 s	12 min 30 s	4 min 15 s	8 min 30 s
45°C	13 min 40 s	8 min 20 s	3 min 10 s	5 min 30 s
70°C	12 min 25 s	5 min 10 s	2 min 15 s	3 min 45 s

30

Dans le tableau III sont indiquées les viscosités mesurées à différents temps dans les conditions de l'exemple 1.

TABLEAU III

05	Viscosité en mPa.s		
	Instant de la mesure	Témoin	Traité au glyoxal
	1 min	50	10
	2 min	660	50
10	3 min	1 240	480
	5 min	1 400	1 220
	10 min	1 560	1 520
	15 min	1 680	1 600
15	20 min	1 800	1 760

EXEMPLE 3

On introduit dans un mélangeur 2 kg de scléroglycane Actigum CS 11 commercialisé par MERO ROUSSELOT SATIA (France), et verse sur la poudre sous agitation, une solution préparée avec 16 g de citrate monosodique, 80 ml d'eau, 8 ml de solution aqueuse de glyoxal à 30 % et 160 ml d'alcool isopropylique.

Après 10 minutes d'agitation, on sèche le mélange à 60°C pendant 2 heures.

Une solution aqueuse de ce produit à 5 g/l, a un pH de 7,8 alors que le pH du scléroglycane de départ, dans les mêmes conditions est 8,6.

On a mesuré les viscosités des solutions aqueuses du scléroglycane traité et du produit de départ dans les mêmes conditions que précédemment ; les résultats figurent dans le tableau IV.

TABLEAU IV

	! Instant de la mesure !	Témoïn !	Traité !
05	! 1 min !	! 7 !	! 15 !
	! 2 min !	! 20 !	! 15 !
	! 3 min !	! 53 !	! 18 !
	! 5 min !	! 125 !	! 44 !
10	! 10 min !	! 260 !	! 320 !
	! 15 min !	! 386 !	! 520 !
	! 20 min !	! 685 !	! !

15 EXEMPLE 4

On introduit dans un mélangeur 2,5 kg d'Actigum CS 6 et 2,5 kg de farine de guar HV 3000T commercialisée par MERO ROUSSELOT SATIA (France). On ajoute sur la poudre une solution de glyoxal préparée avec 30 ml de solution aqueuse de glyoxal à 30 g dans 100 ml, 6 g d'acide citrique, 100 ml d'H₂O et 300 ml d'alcool isopropylique.

Après 30 minutes d'agitation, le mélange de polysaccharide est séché à 70°C pendant 2 heures.

Le mélange de polysaccharide ainsi traité donne une poudre ayant une excellente dispersibilité dans l'eau et ne formant pas de grumeaux.

REVENDICATIONS

- 05 1. Scléroglycane caractérisé en ce que le polysaccharide naturel est traité par 0,5 à 10 % en poids de glyoxal.
2. Scléroglycane selon la revendication 1, caractérisé en ce que le scléroglycane est traité en solution, en suspension, ou sensiblement à sec.
- 10 3. Scléroglycane selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est traité en mélange avec au moins une autre gomme.
- 15 4. Procédé d'obtention du scléroglycane selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on introduit le glyoxal dans le moût en fin de fermentation à une température comprise entre 10°C et 80°C et que l'on précipite le polysaccharide après 1 à 16 heures.
- 20 5. Procédé d'obtention du scléroglycane selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le scléroglycane en suspension dans un alcool est traité par le glyoxal pendant 30 minutes à 8 heures.
- 25 6. Procédé d'obtention du scléroglycane selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la poudre de scléroglycane est imprégnée d'une solution hydroalcoolique de glyoxal et que les solvants sont éliminés par chauffage après 10 minutes à 1 heure de contact.
7. Procédé d'obtention du scléroglycane selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il est traité en mélange avec au moins une autre gomme selon un procédé tel que défini à la revendication 5 ou 6.